

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/074590 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/50,
C08L 83/04

84533 Haiming (DE) HERZIG, Christian [DE/DE];
Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Feichten-Waging (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01760

(74) Anwälte: DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-
Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz
4, 81737 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2003 (20.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 10 015.2 7. März 2002 (07.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

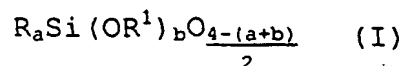
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAUTEN-
SCHLAGER, Hans [DE/DE]; Fahnbacherstrasse 11,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF SILOXANE COPOLYMERS COMPRISING ALKENYL GROUPS AS ANTIMISTING ADDITIVES IN
CROSS-LINKABLE SILICONE COATING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKENYLGRUPPEN AUFWEISENDEN SILOXAN COPOLYMEREN ALS ANTI-
MISTING ADDITIVE IN VERNETZBAREN SILICON BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN



the meanings indicated in claim 1, as antimisting additives in cross-linkable silicone coating compositions.

(57) Abstract: Disclosed is the use of siloxane copolymers comprising alkenyl groups,
containing (a) siloxane units of formula (I), (b) at least one siloxane unit of formula (II)
per molecule, and (c) on average, at least one unit selected among the group of units of
formulas (III), (IV), (V) per molecule, in which R, R¹, A, A¹, A², A³, a, b, and c have

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxan copolymeren enthaltend (a)
Siloxaneinheiten der Formel (I), (b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel (II) und (c) je Molekül durchschnittlich
mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln (III), (IV), (V), wobei R, R¹, A, A¹, A², A³, a, b und
c die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, als Antimisting Additive in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammen-
setzungen.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/074590 A1

**Verwendung von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren
als Antimisting Additive in vernetzbaren Siliconbeschichtungs-
zusammensetzungen**

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Antimisting Additiven zur Reduktion der Aerosolbildung in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen.

Ein Trend in der Siliconbeschichtungsindustrie ist die Erhöhung
10 der Maschinengeschwindigkeit zur Steigerung der Produktivität. Werden Siliconbeschichtungen auf das Substrat bei höheren Geschwindigkeiten, beispielsweise von über 300 m/min, aufgebracht, können sich feine Sprühnebel des Siliconbeschichtungssystems bilden. Dieses Aerosol entsteht am Siliconauftragswerk.
15 Diese Sprühnebelbildung erweist sich als ein ernstes Problem bei der weiteren Steigerung der Beschichtungsgeschwindigkeit.

Diese Sprühnebelbildung kann durch den Zusatz von sogenannten Antimisting Additiven zum Siliconbeschichtungssystem reduziert
20 werden.

In EP-A 716 115 (Dow Corning Corp.) werden Antimisting Additive, die durch Reaktion einer Organosiliciumverbindung, einer Oxyalkylengruppen enthaltender Verbindung und eines
25 Katalysators erhalten werden, beschrieben. Durch die Zugabe dieser Oxyalkylengruppen aufweisenden Umsetzungsprodukte zu vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen wird die Bildung von Aerosol in schnellen Beschichtungsprozessen reduziert.

30 WO 01/98420 (Dow Corning Corp.) offenbart eine flüssige Silicon Antimisting Zusammensetzung, die durch Umsetzung
(a) eines Organohydrogenpolysiloxans mit mindestens 2 Si-H-Gruppen (SiH) mit
(b) eines Organoalkenylsiloxans mit mindestens 3 Alkenylgruppen
35 (C=C) in

(c) Gegenwart eines Platinkatalysators und gegebenenfalls
(d) eines Inhibitors

in einem Verhältnis von $C=C/SiH \geq 4,6$ erhalten wird.

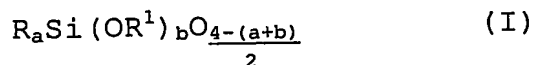
Ein extrem großer Überschuss an Organoalkenylsiloxan ($C=C$) ist
5 notwendig, damit es zu keiner Vergelung kommt. Dieser
Überschuss beeinflusst die Release-Eigenschaften des Basis-
Systems, der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung.
Weiterhin muss zur Verhinderung einer Vergelung ein Inhibitor
zugesetzt werden.

10 In US-A 5,241,034 (Wacker-Chemie GmbH) sind Alkenylgruppen
aufweisende Siloxanopolymere beschrieben, die verzweigt sind
und worin die Organopolysiloxanblöcke über Kohlenwasserstoff-
brücken verbunden sind.

15 Es bestand die Aufgabe Antimisting Additive für Silicon-
beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die
Aerosolbildung in schnellen Beschichtungsprozessen reduzieren,
die mit den Siliconbeschichtungszusammensetzungen gut mischbar
20 sind und die die Siliconbeschichtungszusammensetzungen nicht
beeinträchtigen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

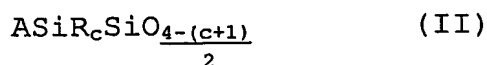
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Antimisting
Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen
25 zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass
als Antimisting Additive Alkenylgruppen aufweisende
Siloxanopolymere enthaltend

(a) Siloxaneinheiten der Formel



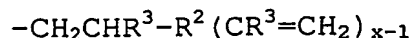
wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls
 halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18
 Kohlenstoffatomen je Rest,
 R^1 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein
 Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,
 a 0, 1, 2 oder 3,
 b 0, 1, 2 oder 3
 und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



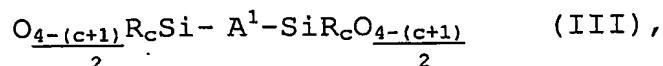
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
 c 0, 1 oder 2 ist,

A einen Rest der Formel

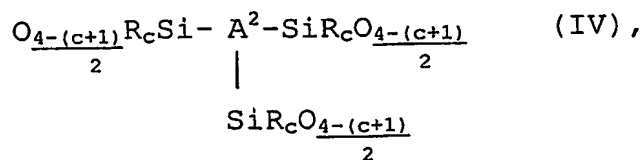


wobei R^2 einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je
 Rest,
 R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6
 Kohlenstoffatomen je Rest und
 x 2, 3 oder 4, bedeutet,
 und

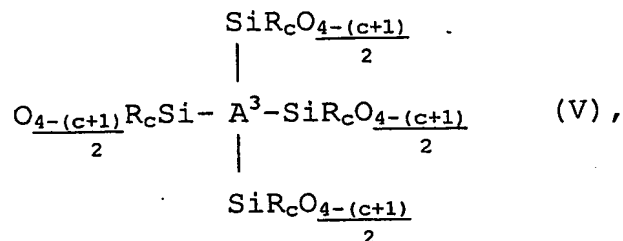
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit,
 ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



4



5

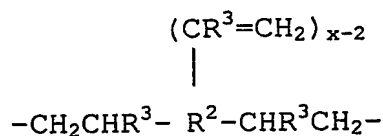


10

wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

15

A¹ einen Rest der Formel

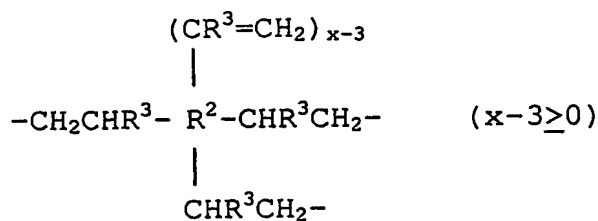


20

wobei R², R³ und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A² einen Rest der Formel

25

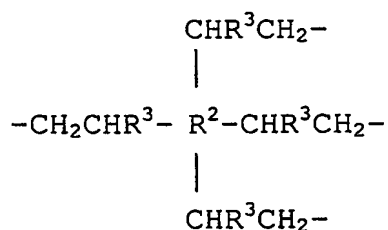


30

wobei R², R³ und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass R² kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und

35

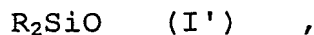
A³ einen Rest der Formel



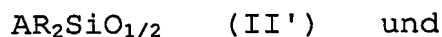
wobei R^2 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
mit der Maßgabe, dass R^2 kein zweiwertiger oder dreiwertiger
Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet.

Bevorzugt als Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere sind
solche, die

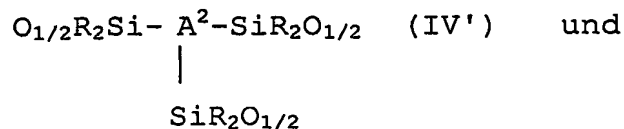
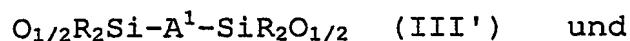
(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit
der Formel



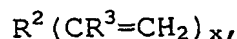
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit,
ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



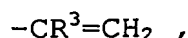
wobei R , A , A^1 und A^2 die oben dafür angegebene Bedeutung
haben,
enthalten.

Besonders bevorzugt enthalten die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere je Molekül durchschnittlich mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel (II').

- 5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive Alkenylgruppen aufweisende
10 Siloxancopolymere herstellbar, indem mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



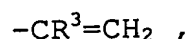
- 15 wobei R^2 einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest, R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und
20 x 2, 3 oder 4 bedeutet, mit Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3)
25 umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches ist, dass Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit
30 durchschnittlich mehr als einer Alkenylgruppe je Molekül der Formel



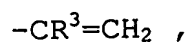
- 35 wobei R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

erhalten werden, verwendet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit
5 durchschnittlich mindestens 4 Alkenylgruppen je Molekül der Formel



10 bevorzugt durchschnittlich mindestens 8 Alkenylgruppen je Molekül der Formel



15 wobei R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten.

Die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere und deren Herstellung sind in der eingangs zitierten US-A 5,241,034
20 beschrieben und die US-A 5,241,034 (incorporated by reference) gehört daher zum Inhalt der Offenbarung der Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere, haben den Vorteil, dass sie
25 nicht nur die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungszusammensetzungen in schnellen Beschichtungssystemen reduzieren sondern dass sie insbesondere in beliebigen Mengenverhältnissen homogen mit den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen mischbar sind im Gegensatz zu den Polyglykolgruppen
30 aufweisenden Antimisting Additiven gemäß der eingangs zitierten EP-A 716 115.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Antimisting Additive keine inhibierende Wirkung auf und sie sind lagerstabil. Die
35 erfindungsgemäßen Antimisting Additive haben den Vorteil, dass

sie vorab mit der Polymerkomponente (A) der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung abgemischt werden können. Sie sind damit einfach handhabbar und beeinträchtigen die Release-Eigenschaften des Basis-Systems, der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung, nicht.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 500 bis 5 000 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 1 000 bis 1 000 000 mPa.s bei 25°C.

In den erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren sind die Siloxanblöcke über Kohlenwasserstoffgruppen miteinander verbunden, woraus eine Kohlenwasserstoff-Siloxan-Blockstruktur resultiert. Vorzugsweise beträgt die Summe der Kohlenwasserstoffgruppen A, A¹, A² und A³ in den Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere.

Das erfindungsgemäße Polyadditionsverfahren führt zwangsläufig zu einer Polymerverteilung in bezug auf die Siloxan- wie auf die Kohlenwasserstoffblöcke. Ein solches "Polyaddukt" enthält üblicherweise auch niedere Oligomere, die auch Addukte beinhalten, welche nur aus einem Siloxanblock und zwei Kohlenwasserstoffblöcken bestehen.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste,

wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste R^1 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste R^1 , die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethyl- und Ethoxyethylrest.

Beispiele für Alkylreste R^3 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest. Bevorzugt ist R^3 ein Wasserstoffatom.

Beispiele für mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind

1,5-Hexadien,

1,7-Octadien,

1,9-Decadien,

1,11-Dodecadien,

1,13-Tetradecadien,

3,5-Dimethyl-1,6-heptadien,

3,5-Dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,

1,2,4-Trivinylcyclohexan,

1,3,5-Trivinylcyclohexan,

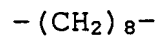
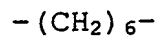
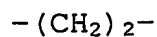
1,4-Divinylbenzol und

5 1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan,

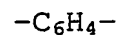
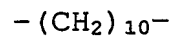
wobei 1,2,4-Trivinylcyclohexan und 1,5-Hexadien bevorzugt sind.

Beispiele für den Rest R^2 sind daher solche der Formel

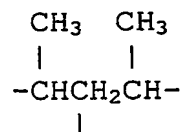
10



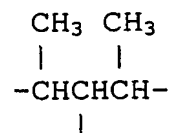
15



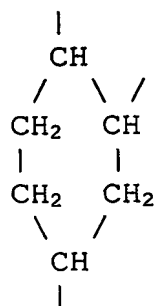
20



25

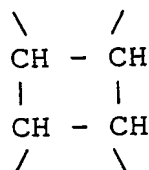
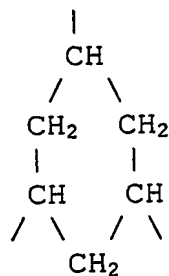


30

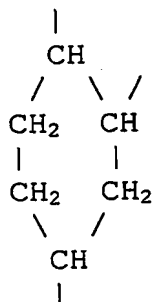


35

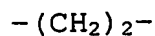
40



wobei die Reste der Formel



und



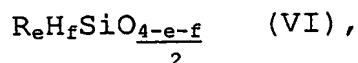
bevorzugt sind.

Vorzugsweise enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) durchschnittlich mindestens 1,5 Si-gebundene Wasserstoffatome, bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

Besonders bevorzugt enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) 2 bis 4 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

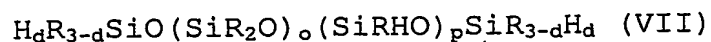
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Art von Organopolysiloxan (2) oder verschiedene Arten von Organopolysiloxan (2) eingesetzt werden. Auch sind die Organopolysiloxane (2) herstellungsbedingt Gemische, d.h. beispielsweise enthalten Organopolysiloxane mit 2 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül auch Organopolysiloxane mit nur einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül.

Vorzugsweise werden als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, e 0 oder 1, durchschnittlich 0,005 bis 1,0, f 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1,0 bis 2,0, und die Summe e+f nicht größer als 3 ist, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, d 0 oder 1, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Die Organopolysiloxane (2) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 50 bis 20 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 500 bis 10 000 mPa.s bei 25°C.

Bevorzugte Beispiele für Organopolysiloxane der Formel (VII) sind Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und

5 Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten.

- 10 Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen mit mindestens zwei Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül, auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt als

15 organische Verbindung (1) 1,2,4-Trivinylcyclohexan und als Organopolysiloxan (2) solches der allgemeinen Formel



- 20 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und o eine ganze Zahl von 50 bis 1000 bedeutet, eingesetzt.

Organische Verbindung (1) wird bei dem erfindungsgemäßen

25 Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, dass das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) vorzugsweise 1,1 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1,5 : 1 bis 5

30 : 1, insbesondere 1,5 : 1 bis 3,0 : 1, beträgt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren

35 eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung

eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche

5 Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie

10 Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-methyl-

15 disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylen-dipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-

20 Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid

25 mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1 000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 50 Gew.-ppm, jeweils berechnet

30 als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organische Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.),

35 durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird das erfindungsgemäße

Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 20°C bis 150°C, bevorzugt 20°C bis 80°C, durchgeführt.

Da die mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), z. B. 1,2,4-Trivinylcyclohexan, bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigt, können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Radikalinhibitoren, wie 4-Methoxyphenol, 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol, Phenothiazin, Hydrochinon oder Brenzcatechin mitverwendet werden. Die Radikalinhibitoren werden dabei vorzugsweise in Mengen von 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Von den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Alternativ zu organischen Lösungsmitteln können inerte Siliconöle bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden oder das organische Lösungsmittel nach der Herstellung der verzweigten erfindungsgemäßen Siloxancopolymere gegen diese ausgetauscht werden.

Zur besseren Handhabung können organische Lösungsmittel nach der Herstellung der verzweigten erfindungsgemäßen Siloxancopolymere auch gegen reaktive Siliconöle ausgetauscht

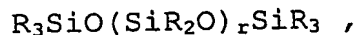
werden, indem man diese der Reaktionsmischung zusetzt und danach das Lösungsmittel destillativ entfernt. Bevorzugt sind Siliconöle mit einer Viskosität von bis zu 100 mm²/s bei 25°C und SiC-gebundenen Alkenylresten als Reaktivbestandteil.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere werden gegebenenfalls mit Organopolysiloxan (4) equilibriert.

- 10 Als Organopolysiloxane (4) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vorzugsweise linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel

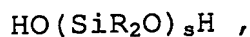
15



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von vorzugsweise 1 bis 1500, bevorzugt 10 bis 300, ist,

20

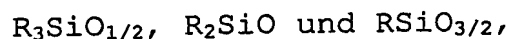
linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



25

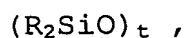
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von vorzugsweise 1 bis 1500, bevorzugt 10 bis 300, ist, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel

30



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel

35



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und
t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist,
und Mischpolymerisaten aus Einheiten der Formel

5 R_2SiO und $RSiO_{3/2}$,

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
eingesetzt.

10 Bevorzugte Organopolysiloxane (4) sind vorzugsweise die der
Formeln $R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3$, $HO(SiR_2O)_sH$ und $(R_2SiO)_t$, wobei
diejenigen der Formel $R_3SiO(SiR_2O)_rSiR_3$ besonders bevorzugt
sind.

15 Das Mengenverhältnis der bei der gegebenenfalls durchgeführten
Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (4)
und Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere wird
lediglich durch den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in
den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung
20 erzeugten Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere
Kettenlänge bestimmt.

Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden
vorzugsweise basische oder saure Katalysatoren, welche die
25 Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für basische
Katalysatoren sind vorzugsweise Alkalihydroxide, wie
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, und Cäsiumhydroxid,
Trimethylbenzylammoniumhydroxid und
Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide.
30 Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000
Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2 000 Gew.-
ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten
Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere und eingesetzten
Organopolysiloxane (4), verwendet.

35 Beispiele für saure Katalysatoren sind vorzugsweise
Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansäure,
Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen

- 5 feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfoniertes Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat. Bevorzugt sind Phosphornitridchloride. Phosphornitridchloride werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1000 Gew.-ppm (=Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet.
- 10 Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis
- 15 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils eingesetzten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere und eingesetzten Organopolysiloxane (4), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches
- 20 kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

- 25 Als Antimisting Additive werden bevorzugt solche Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere eingesetzt, die ohne einen weiteren Equilibrierungsschritt hergestellt werden und besonders hohe Verzweigung aufweisen. Bevorzugte Additive werden erhalten, wenn in den angegebenen besonders bevorzugten
- 30 stöchiometrischen Bereichen gearbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive werden zur Reduktion der Aerolsolbildung den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere, werden in den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf
5 das Gesamtgewicht der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen, eingesetzt.

Als vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise solche enthaltend

- 10 (A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
- (B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen
- (C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an
15 aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls
- (D) Inhibitoren eingesetzt.

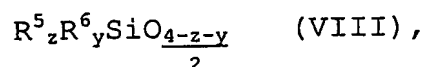
- 20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit reduzierter Aerosolbildung enthaltend

- (X) erfindungsgemäße Antimisting Additive
- (A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen
25 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
- (B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen
- (C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren
30 und gegebenenfalls
- (D) Inhibitoren

Bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen kann vorzugsweise eine Art des erfindungsgemäßen Antimisting

Additivs (X) oder verschiedene Arten des erfindungsgemäßen Antimisting Additivs (X) eingesetzt werden.

Als Organopolysiloxane (A), die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R^5 einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest

und

R^6 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit terminaler, aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

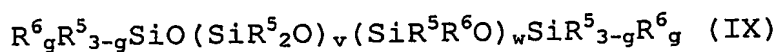
z 0, 1, 2 oder 3,

y 0, 1 oder 2

und die Summe $z+y$ 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste R^6 , bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste R^6 , vorliegen, verwendet.

Bevorzugt als Organosiliciumverbindungen (A) sind Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei R^5 und R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

g 0, 1 oder 2,

v 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

w 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste R^6 , bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste R^6 , enthalten sind.

- 5 Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (IX) so verstanden werden, dass v Einheiten $-(SiR^5_2O)-$ und w Einheiten $-(SiR^5R^6O)-$ in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.
- 10 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch verzweigte Polymere mit endständigen ω -Alkenylgruppen, bevorzugt Si-gebundene Vinylgruppen, wie sie in US 6,034,225 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 1, Zeile 43 bis Spalte 2, Zeile 13, und US 6,258,913 (incorporated by reference),
15 insbesondere Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 35, beschrieben sind, verwendet werden.
- Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch lineare Organopolysiloxane, wie sie in US 6,274,692 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 27, beschrieben
20 sind und die nicht an beiden Enden je einen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wie eine Si-gebundene Vinylgruppe, aufweisen sondern an den Enden auch aliphatisch gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Si-gebundene Methylgruppen aufweisen, verwendet werden.
- 25 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch solche, wie sie in DE-A 195 22 144 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 44 bis 67, DE-A 196 29 053 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 51 bis Seite 3, Zeile 29, US-A 5,760,145 (incorporated by reference), insbesondere
30 Spalte 2, Zeile 46 bis Spalte 4, Zeile 23 und US-A 6,265,497 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 47, beschrieben sind, verwendet werden.

Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine
35 durchschnittliche Viskosität von 100 bis 10 000 mPa.s bei 25°C.

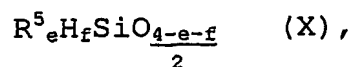
Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^5 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-,
 5 tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest;
 10 Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -
 15 Phenylethylrest.

Beispiele für Reste R^6 sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; und Alkynylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinrest.

20

Als Organosiliciumverbindungen (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel

25



wobei

30 R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

e 0, 1, 2 oder 3,

f 0, 1 oder 2

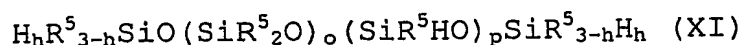
und die Summe von e+f 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-

35 gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

Vorzugsweise enthalten die Organosiliciumverbindungen (B) mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

- 5 Bevorzugt werden als Organosiliciumverbindungen (B) Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



- 10 wobei R^5 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
h 0, 1 oder 2,
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,
mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-
15 gebundene Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

- Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (XI) so verstanden werden, dass o Einheiten $-(SiR^5_2O)-$ und p Einheiten $-(SiR^5HO)-$ in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein
20 können.

- Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und
25 Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus
30 Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-
35 siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder

Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-,
5 Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Als Organosiliciumverbindungen (B) können auch solche, wie sie in US-A 5,691,435 (incorporated by reference), insbesondere
10 Spalte 3, Zeile 45 bis Spalte 4, Zeile 29, beschrieben sind, verwendet werden.

Die Organopolysiloxane (B) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C.

15 Organosiliciumverbindung (B) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 3,5, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Grammatom Si-gebundenen Wasserstoff je Mol Si-gebundenen Restes mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in der
20 Organosiliciumverbindung (A) eingesetzt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen fördernde Katalysatoren können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen
25 die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

30 Die Katalysatoren (C) werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht der
35 Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Die vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen können die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), enthalten.

Als Inhibitoren (D) können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten.

Beispiele für Inhibitoren (D) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung, wie 1-Ethinylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-1-en-3-ol, eine Mischung aus Diallylmalolat und Vinylacetat, Maleinsäuremonoester, und Inhibitoren wie die Verbindung der Formel

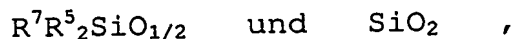
$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$$

käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Dehydrolinalool" bei der Fa. BASF.

Wird Inhibitor (D) mitverwendet, so wird er zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen mitverwendet werden können, sind Mittel zur Einstellung der Trennkraft, organische Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrige Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der Formel



sogenannte MQ-Harze, wobei R^7 ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest R^5 , wie Methylrest, ein Alkenylrest R^6 ,
10 wie Vinylrest, ist, und R^5 und R^6 die oben dafür angegebene Bedeutung haben und die Einheiten der Formel $R^7R^5_2SiO_{1/2}$ gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von Einheiten der Formel $R^7R^5_2SiO_{1/2}$ zu Einheiten der Formel SiO_2 beträgt
15 vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Beispiele für organische Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem Siedebereich von 70°C bis 180°C, n-
20 Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), wie Methylenchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butyl-ether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methyllethylketon und Cyclohexanon.

25 Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

30 Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (X), (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C), also den Katalysator, dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 70°C bis 180°C. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte
5 Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultraviolettlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als
10 Ultraviolettlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultraviolettlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt
15 emittieren.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

20 Bei den Formkörper handelt es sich vorzugsweise um Beschichtungen, bevorzugt um klebrige Stoffe abweisende Überzüge.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur
25 Herstellung von Beschichtungen durch Auftragen von erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

30 Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen werden bevorzugt zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, z.B. zur Herstellung von Trennpapieren, verwendet. Klebrige Stoffe abweisende Überzüge werden hergestellt durch Auftragen von erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen

auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf
5 die zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige Stoffe
abweisend zu machenden Oberflächen, kann in beliebiger, für die
Herstellung von Beschichtungen aus flüssigen Stoffen geeigneter
und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch
Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B.
10 mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder
Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Die Schichtdicke auf den zu beschichtenden Oberflächen beträgt
vorzugsweise 0,3 bis 6 μm , besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 μm .

15 Bei den zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige
Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der
Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen
beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester
20 Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind
diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststofffolien, z. B.
Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und
ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern,
keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern,
25 Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen,
einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten
Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder
Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um
minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere,
30 einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder
polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem
Gewicht von 60 bis 150 g/m^2 , ungeleimte Papiere, Papiere mit
niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder
nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung
35 eines Trockenglätzzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere

aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem 5 erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete 10 Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck-, und Mitläufer- 15 papieren, einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, 20 und Mitläuferpappen, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem 25 aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch; Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt 30 ist. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die die erfindungsgemäßen Antimisting Additiven enthaltenden vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in schnellen Beschichtungssystemen mit Beschichtungsgeschwindigkeiten vorzugsweise von 300 bis 5 2000 m/min, bevorzugt 400 bis 1500 m/min, bei denen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei hohen Geschwindigkeiten auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur 10 Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das 15 Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstofffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann 20 zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepresst.

25 Beim off-line Verfahren richtet sich die Aufwickelgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug klebfrei zu machen. Beim in-line Verfahren richtet sich die Verfahrensgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug migrationsfrei zu machen. Das off-line 30 Verfahren und das in-line Verfahren kann mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei einer Geschwindigkeit von 300 bis 2000 m/min, bevorzugt 400 bis 1500 m/min, betrieben werden.

1. Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxan-copolymere:

Beispiel 1:

5

Bei 25°C löst man 683 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge Si_{225} sowie 7,72 g Trivinylcyclohexan in 1036 g Toluol ($\text{C}=\text{C}/\text{SiH} = 1,74$) und setzt unter gutem Rühren soviel einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 25°C (einer Lösung des sogenannten Karstedt-Katalysators, dessen Herstellung in US 3,775,452 beschreiben ist) zu, dass die Lösung 10 ppm Platin enthält. Während 4 h bei 30 °C wird die Viskosität sehr viel höher bis schließlich 3900 mm²/s (25°C) erreicht werden. Man setzt 2072 g divinylterminiertes Polydimethylsiloxan mit 200 mm²/s (25°C) zu und entfernt das Toluol im Vakuum. Das resultierende Produkt hat eine Viskosität von 7300 mm²/s (25°C).

20

Beispiel 2:

Bei 25°C löst man 683 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge Si_{225} sowie 7,72 g Trivinylcyclohexan in 1036 g Toluol ($\text{C}=\text{C}/\text{SiH} = 1,74$) und setzt unter gutem Rühren soviel des in Beispiel 1 beschriebenen Karstedtkatalysators zu, dass die Lösung 10 ppm Platin enthält. Während 4 h bei 30 °C wird die Viskosität sehr viel höher bis schließlich 3900 mm²/s (25°C) erreicht werden. Man setzt 1036 g trimethylsilylterminiertes Polydimethylsiloxan mit 9,8 mm²/s (25°C) zu und entfernt das Toluol im Vakuum und ersetzt es durch die gleiche Menge 1-Dodecen. Man erhält so eine Lösung eines vinylfunktionellen verzweigten Siloxanpolymers in 1-Dodecen mit der Viskosität 4380 mm²/s (25°C).

35

Beispiel 3:

Bei 25°C löst man 683 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge Si₂₂₅ sowie 7,72 g Trivinylcyclohexan in
5 1036 g Toluol ($C=C/SiH = 1,74$) und setzt unter gutem Rühren soviel des in Beispiel 1 beschriebenen Karstedtkatalysators zu, dass die Lösung 10 ppm Platin enthält. Während 4 h bei 30 °C wird die Viskosität sehr viel höher bis schließlich 3900 mm²/s (25°C) erreicht werden. Man setzt 1036 g
10 trimethylsilylterminiertes Polydimethylsiloxan mit 9,8 mm²/s (25°C) zu und entfernt das Toluol im Vakuum. Das resultierende Produkt hat eine Viskosität von 11600 mm²/s (25°C).

Beispiel 4:

15 492 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge Si_{50,2} werden mit 24,5 g Trivinylcyclohexan ($C=C/SiH = 1,70$) und 516,5 g Toluol homogen gemischt und mit 3 mg Platin, zugegeben als in Beispiel 1 beschriebene Karstedt-Katalysatorlösung,
20 aktiviert. Der Ansatz wird 2 h bei 80 °C gerührt, dann werden 515 g 1-Dodecen zugegeben und das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält eine 50%-ige Lösung eines vinylfunktionellen verzweigten Siloxanpolymers in 1-Dodecen mit der Viskosität 275 mm²/s (25°C).

25

Beispiel 5:

492 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge Si_{14,9} werden mit 80,5 g Trivinylcyclohexan ($C=C/SiH = 1,65$) und
30 573 g eines mit trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans der Viskosität 9,8 mm²/s (25°C) homogen gemischt und mit 3 mg Platin, zugegeben als in Beispiel 1 beschriebene Karstedt-Katalysatorlösung, aktiviert. Nach selbständiger Erwärmung wird der Ansatz noch 1 h bei 80 °C gehalten und dann abgekühlt. Man
35 erhält eine 50%-ige Lösung eines vinylfunktionellen verzweigten Siloxanpolymers mit der Viskosität 660 mm²/s (25°C).

Beispiel 6:

592 g eines α,ω -Dihydrogensiloxans der mittleren Kettenlänge $\text{Si}_{14,9}$ werden mit 83 g Trivinylcyclohexan gemischt
5 (C=C/SiH=1,70) und mit 3 mg Platin, zugegeben als in Beispiel 1 beschriebene Karstedt-Katalysatorlösung, aktiviert. Das Reaktionsgemisch erreicht in ca. 3 Minuten 110°C und wird dabei erheblich viskoser. Nach Entfernung flüchtiger Bestandteile erhält man ein klares Öl der Viskosität 9400 mm²/s bei 25 °C.
10 Es enthält Si-C-gebundene α -olefinische Doppelbindungen, die hydrosilylierbar sind.

2. Verwendung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere als Antimisting Additive:

15

Beispiel 7:

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanopolymere zur Reduktion der Aerosolbildung erfolgt als
20 Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen für den Einsatz in schnellen Beschichtungsprozessen.

Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus

25 100 Gew.-teile eines linearen α,ω -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 300 mPa·s (25°C),
3,1 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten im Molverhältnis 2 : 1 mit Trimethylsiloxanendeinheiten und einer
30 Viskosität von 34 mPa·s (25°C),
1,25 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25°C und
35 0,3 Gew.-teile 1-Ethinyln-cyclohexanol eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der Standardformulierung gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Mengen zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne
5 erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden zur Papierbeschichtung eingesetzt.

Als Substrat wurde Papier der Fa. Ahlstrom mit der Bezeichnung Glassine Larice Tipo 325 mit 62 g/m^2 verwendet. Die
10 Beschichtung erfolgte auf der Beschichtungsanlage "BMB Pilotplant" der Fa. Bachofen & Meier AG mit einem 5 Walzen-Auftragswerk, bei 550 m/min . Dabei wurde die Auftragsrolle mit 95% der Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trocknungs-
15 ofen mit 18 m Länge bei 160°C ausgehärtet. Dies entspricht einer Vernetzungszeit von 1,96 Sekunden.

Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgt zwischen Silicon-
20 auftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 12 cm zur Siliconauftragswalze.

Der Blindwert an Aerosolen vor den Beschichtungsversuchen lag zwischen $0,028 - 0,031 \text{ mg/m}^3$. Während der Beschichtungsversuche wurden die minimalen und maximal angezeigten Aerosolwerte protokolliert und der Durchschnitt errechnet. Die
25 durchschnittlich gemessenen Aerosolwerte während der Beschichtungsversuche wurden um den Blindwert von $0,03 \text{ mg/m}^3$ korrigiert, um den reinen Effekt der erfindungsgemäßen Antimisting Additive zu ermitteln.

30 Das Beschichtungsgewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt.

Da die Stärke der Aerosolbildung u.a. vom Beschichtungsgewicht abhängig ist, wurden die mittleren berechneten Aerosolwerte auf
35 ein Beschichtungsgewicht von 1 g/m^2 zur besseren Vergleichbarkeit normiert.

Der Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Aushärtung des Beschichtungssystems wurde sofort mittels Migrationstest bestimmt und parallel mittels Extraktion unvernetzter Anteile in MIBK (=Methylisobutylketon).

5 Die Migration wird entsprechend ihres Ausmaßes mit den Noten 1 bis 6 beurteilt, wobei die Note 1 keine Migration (vollständige Aushärtung), die Note 3 eine leichte und die Note 6 eine starke Migration (unvollständige Aushärtung) bedeutet.

10 Der Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Haftung des Beschichtungssystems zum Substrat wurde mittels Rub-off-Test bestimmt. Der Abrieb wird entsprechend seines Ausmaßes mit den Noten von 1 bis 6 beurteilt, wobei die Note 1 keinen Abrieb, die Note 3 einen leichten und die Note 6 einen
15 starken Abrieb bedeutet.

Die Testmethoden sind in der Broschüre DEHESIVE® Silicones Testmethoden der Fa. Wacker-Chemie GmbH beschrieben. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammenfasst.

20

Tabelle 1:

Additiv	Men-ge [%]	Misting [mg/m ³]			mittl. Misting [mg/m ³] normiert auf 1,0 g/m ²	Extrakt [%]		
		min.	max.	mittel		Migration	Abrieb	in MIBK
Beisp. 2	5	0,674	1,372	0,967	0,65	1	2	3,9
Beisp. 1	8	0,504	0,989	0,687	0,42	1	1	5,3
-	-	19,47	30,17	24,27	16,51	1	2	3,9

25 Die Beispiele im Vergleich zum Vergleichsversuch ohne Additiv zeigen, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungssysteme in schnellen Beschichtungsprozessen deutlich reduziert.

Nachteilige Effekte bei Migration und Substrathaftung (Abrieb) werden nicht beobachtet; der Anteil der extrahierbaren Anteile ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erhöht.

5 Beispiel 8:

Bei hohem Auftragsgewicht und bestimmten Beschichtungsformulierungen kann die Aerosolbildung bereits bei Maschinengeschwindigkeiten deutlich unter 500 m/min auftreten.

10 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere zur Reduktion der Aerosolbildung erfolgte als Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen für den Einsatz in solchen Beschichtungsprozessen.

15 Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus

100 Gew.-teilen eines verzweigten Polysiloxans mit Vinyltrimethylsiloxyendgruppen, das eine Viskosität von 420 mPa.s (25°C) und eine Jodzahl von 8,0 aufweist und gemäß

20 Beispiel 3 von US 6,034,225 hergestellt wird,

3,6 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus Hydrogenmethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten im Molverhältnis 24 : 1,

1,04 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem α,ω -Divinyltrimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 25°C und
0,3 Gew.-teile 1-Ethynylcyclohexanol eingesetzt.

30

Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der Standardformulierung gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Mengen zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne
35 erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden zur Papierbeschichtung eingesetzt.

Als Substrat wurde Papier der Fa. Ahlstrom mit der Bezeichnung Glassine Larice Tipo 325 mit 62 g/m^2 verwendet. Die Beschichtung erfolgte auf der Pilotbeschichtungsanlage der Fa. Dixon der Modellnummer 1060 mit einem 5-Walzen Auftragswerk, bei 150 m/min. Dabei wurde die Auftragsrolle mit 95% der Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trockenofen mit 3 m Länge bei 140°C ausgehärtet.

Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgte zwischen Siliconauftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 12 cm zur Siliconauftragswalze. Zusätzlich wurde die Aerosolbildung visuell beurteilt und mit den Ziffern 1 - 3 bewertet:

- 1 keine sichtbare Aerosolbildung
- 2 schwach sichtbare Aerosolbildung
- 3 starke Aerosolbildung.

Während der Beschichtungsversuche wurden die maximal angezeigten Aerosolwerte protokolliert. Das Beschichtungsgewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt und betrug 4 g/m^2 .

Weiterhin wurde Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Aushärtung des Beschichtungssystems mittels Migrationstest bestimmt. Der Migrationstest ist in der Broschüre DEHESIVE® Silicones Testmethoden der Fa. Wacker-Chemie GmbH beschrieben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Additiv	Menge Additiv in %	Misting, mg/m ³ (Dusttrak)	Misting (visuell)	Migration
Beispiel 6	2	3,5	1	1,5
Beispiel 5	4	4	1	1
Beispiel 4	4	7,5	1,5	1,5
Beispiel 3	5	3	1	1,5
Beispiel 2	4	3,5	1,5	2
Beispiel 1	8	2,5	1,5	1,5
-	-	17	3	2

Die Vergleichsversuche zeigen, dass der Zusatz der
 5 erfindungsgemäßen verzweigten Organosiliciumverbindung als
 Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer
 Siliconbeschichtungssysteme in schnellen Beschichtungsprozessen
 deutlich reduziert.

10 Beispiel 9 und Vergleichsversuch gemäß EP-A 716 115:

Ein wichtiges Kriterium für die einfache Verwendbarkeit von
 Antimisting Additiven in härtbaren Zusammensetzungen ist deren
 Mischbarkeit mit diesen Zusammensetzungen.

15 Um reproduzierbare Ergebnisse bei der Aushärtung auf der
 Beschichtungsmaschine zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn
 sich das Additiv in der gewünschten Menge ohne größeren Aufwand
 in der härtbaren Zusammensetzung homogen verteilen lässt und
 eine klare Formulierung bildet. Hierzu werden 104,4 g der
 20 Standardformulierung gemäß Beispiel 7 mit jeweils 10 g der
 Additive gemäß den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 unter
 Verwendung eines Glasstabes durch mäßiges Rühren gemischt,
 sodass in wenigen Minuten eine anwendungsfertige Formulierung
 entsteht. Alle Formulierungen sind homogen, klar und frei von
 25 Schlieren.

Zum Vergleich wird nach dem Stand der Technik ein Antimisting
 Additiv gemäß EP-A 716 115 hergestellt:

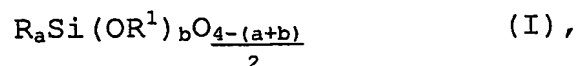
Ein Gemisch aus 34 g 2-Methyl-3-buten-2-ol und 190 g eines Allylpolyethers der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{9,4}\text{H}$ wird mit 200 g eines Trimethylsiloxy-Endgruppen aufweisenden Siloxans aus
5 Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten (0,30 Gew.-% Aktivwasserstoff, Viskosität 37 mm²/s bei 25°C) gemischt, auf 50°C erwärmt und mit 20 ppm Platin in Form des in Beispiel 8 beschriebenen Platinkatalysators (Karstedt-Katalysator) aktiviert. Die exotherme Reaktion liefert nach 2 Stunden ein
10 klares Produkt mit weniger als 0,002 Gew.-% Aktivwasserstoff und leicht brauner Färbung.

Einrühren von 10 g dieses Produktes in 104,4 g der Standardformulierung gemäß Beispiel 7 liefert ein milchiges Gemisch, das nach 4 Stunden Lagerung starke Phasenseparation
15 zeigt. Auch wenn man nur 5 g dieses Additivs unter starker Scherung mit einem Turrax®-Gerät einmischt, erhält man keine klare Formulierung.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren
 5 Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der
 Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass
 als Antimisting Additive Alkenylgruppen aufweisende
 Siloxanopolymere enthaltend

10 (a) Siloxaneinheiten der Formel



15 wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls
 halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18
 Kohlenstoffatomen je Rest,
 R^1 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen je Rest, die durch ein
 20 Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,
 a 0, 1, 2 oder 3,
 b 0, 1, 2 oder 3
 und die Summe a+b nicht größer als 3 ist,

25 (b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



30 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
 c 0, 1 oder 2 ist,

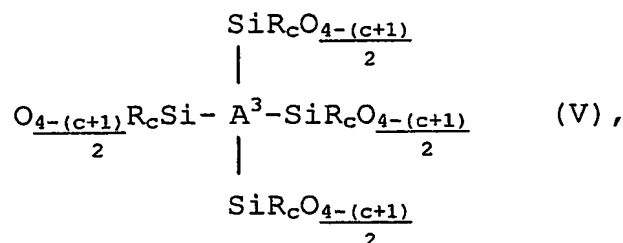
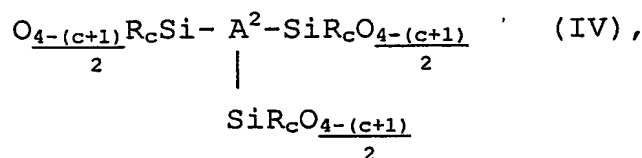
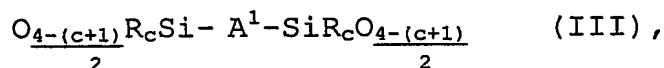
A einen Rest der Formel

35 $-CH_2CHR^3-R^2(CR^3=CH_2)_{x-1}$

wobei R^2 einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest, R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 2, 3 oder 4, bedeutet,

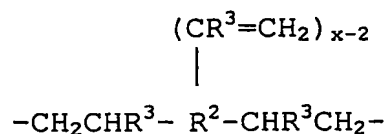
und

(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



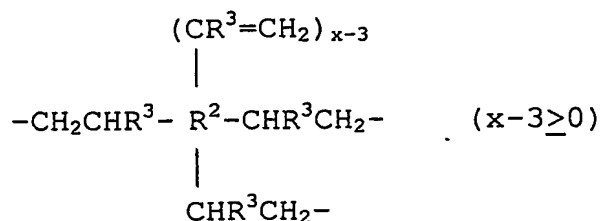
wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A^1 einen Rest der Formel



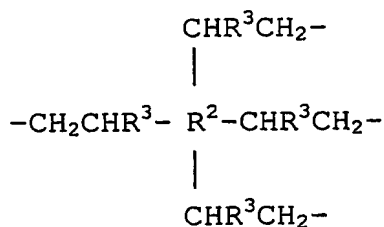
wobei R^2 , R^3 und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

A² einen Rest der Formel



10 wobei R², R³ und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass R² kein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, und

A³ einen Rest der Formel



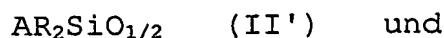
20 wobei R² und R³ die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass R² kein zweiwertiger oder dreiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, bedeutet.

25 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere solche verwendet werden, die enthalten

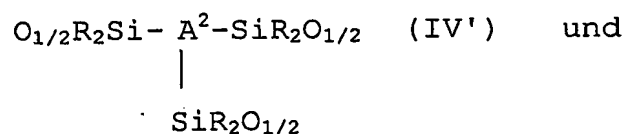
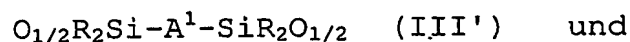
30 (a) Siloxaneinheiten der Formel



35 (b) je Molekül durchschnittlich mehr als eine Siloxaneinheit der Formel



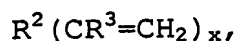
(c) je Molekül durchschnittlich mindestens eine Einheit, ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formeln



wobei R, A, A¹ und A² die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R³ ein Wasserstoffatom ist.

4. Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere herstellbar, indem mindestens zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel

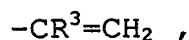


wobei R² einen zweiwertigen, dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest,

R³ ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

x 2, 3 oder 4 bedeutet,

mit Organopolysiloxan (2) mit durchschnittlich mehr als
einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül
in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem
Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem
5 Katalysator (3) umgesetzt wird,
wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer
Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-
gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches
ist, dass Alkenylgruppen aufweisende Siloxanopolymere mit
10 durchschnittlich mehr als einer Alkenylgruppe je Molekül
der Formel



15 wobei R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
erhalten werden, verwendet werden.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
20 als organische Verbindung (1) 1,2,4-Trivinylcyclohexan
verwendet wird.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,
25 dass als Organopolysiloxan (2) solches der allgemeinen
Formel



30 wobei R die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung hat
und o eine ganze Zahl von 50 bis 1000 bedeutet,
eingesetzt wird.

7. Verwendung nach Anspruch 4, 5 oder 6 dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) 1,5 :1 bis 3,0 :1 beträgt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung solche enthaltend

(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen

(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls

(D) Inhibitoren eingesetzt werden.

9. Vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit reduzierter Aerosolbildung enthaltend

(X) Antimisting Additive nach einem der Ansprüche 1 bis 7

(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen

(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls

(D) Inhibitoren.

10. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9.

5 11. Formkörper gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Beschichtungen handelt.

10 12. Formkörper gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um klebrige Stoffe abweisende Überzüge handelt.

13. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch
15 9 auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

20 14. Verfahren zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisende Überzüge durch Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 9 auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No
PCT/EP 03/01760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/50 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 277 786 A (WACKER CHEMIE GMBH) 22 January 2003 (2003-01-22) claims 1-17 page 3, line 53 -page 4, line 35 page 21; examples 1,2	1-14
A	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27 December 2001 (2001-12-27) Ansprüche - claims 1,2,6,12	1
A	EP 0 523 660 B (WACKER CHEMIE GMBH) 20 January 1993 (1993-01-20) claims 1-10	1
A	EP 0 607 869 B (WACKER CHEMIE GMBH) 27 July 1994 (1994-07-27) claims 1-9	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2003

Date of mailing of the international search report

21/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/01760

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 439 777 B (WACKER CHEMIE GMBH) 7 August 1991 (1991-08-07) claims 1-8 -----	1
A	EP 0 439 778 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7 August 1991 (1991-08-07) claims 1-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/01760

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1277786	A	22-01-2003	DE 10135305 A1 EP 1277786 A1 JP 2003048987 A US 2003055194 A1	06-02-2003 22-01-2003 21-02-2003 20-03-2003
WO 0198420	A	27-12-2001	AU 6537101 A EP 1294818 A2 WO 0198420 A2	02-01-2002 26-03-2003 27-12-2001
EP 0523660	B	20-01-1993	DE 4123423 A1 AT 149541 T CA 2073813 A1 DE 59208091 D1 EP 0523660 A1 ES 2097836 T3 FI 923223 A JP 2114350 C JP 5194743 A JP 7094557 B NO 922772 A US 5241034 A	21-01-1993 15-03-1997 16-01-1993 10-04-1997 20-01-1993 16-04-1997 16-01-1993 06-12-1996 03-08-1993 11-10-1995 18-01-1993 31-08-1993
EP 0607869	B	27-07-1994	DE 4300809 A1 CA 2112933 A1 DE 59400001 D1 EP 0607869 A1 ES 2070655 T3 FI 940139 A JP 7304874 A US 5386007 A	21-07-1994 15-07-1994 11-05-1995 27-07-1994 01-06-1995 15-07-1994 21-11-1995 31-01-1995
EP 0439777	B	07-08-1991	DE 4002922 A1 AT 111126 T CA 2035396 A1 DE 59007063 D1 EP 0439777 A2 ES 2058745 T3 FI 910441 A ,B, JP 2114302 C JP 5320346 A JP 7037530 B MX 174357 B NO 910363 A ,B, US 5231157 A	08-08-1991 15-09-1994 02-08-1991 13-10-1994 07-08-1991 01-11-1994 02-08-1991 06-12-1996 03-12-1993 26-04-1995 10-05-1994 02-08-1991 27-07-1993
EP 0439778	A	07-08-1991	DE 4002879 A1 CA 2035401 A1 EP 0439778 A2 FI 910440 A JP 4348127 A JP 7081008 B MX 174623 B NO 910362 A US 5166295 A	08-08-1991 02-08-1991 07-08-1991 02-08-1991 03-12-1992 30-08-1995 30-05-1994 02-08-1991 24-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentanmeldung
PCT/EP 03/01760

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/50 C08L83/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08L C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 277 786 A (WACKER CHEMIE GMBH) 22. Januar 2003 (2003-01-22) Ansprüche 1-17 Seite 3, Zeile 53 -Seite 4, Zeile 35 Seite 21; Beispiele 1,2	1-14
A	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) Ansprüche Ansprüche 1,2,6,12	1
A	EP 0 523 660 B (WACKER CHEMIE GMBH) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Ansprüche 1-10	1
A	EP 0 607 869 B (WACKER CHEMIE GMBH) 27. Juli 1994 (1994-07-27) Ansprüche 1-9	1
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patenzahlen

PCT/EP 03/01760

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 439 777 B (WACKER CHEMIE GMBH) 7. August 1991 (1991-08-07) Ansprüche 1-8 ---	1
A	EP 0 439 778 A (WACKER CHEMIE GMBH) 7. August 1991 (1991-08-07) Ansprüche 1-6 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Anzeichen

PCT/EP 03/01760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1277786	A	22-01-2003	DE 10135305 A1 06-02-2003
		EP 1277786 A1 22-01-2003	
		JP 2003048987 A 21-02-2003	
		US 2003055194 A1 20-03-2003	
WO 0198420	A	27-12-2001	AU 6537101 A 02-01-2002
		EP 1294818 A2 26-03-2003	
		WO 0198420 A2 27-12-2001	
EP 0523660	B	20-01-1993	DE 4123423 A1 21-01-1993
		AT 149541 T 15-03-1997	
		CA 2073813 A1 16-01-1993	
		DE 59208091 D1 10-04-1997	
		EP 0523660 A1 20-01-1993	
		ES 2097836 T3 16-04-1997	
		FI 923223 A 16-01-1993	
		JP 2114350 C 06-12-1996	
		JP 5194743 A 03-08-1993	
		JP 7094557 B 11-10-1995	
		NO 922772 A 18-01-1993	
		US 5241034 A 31-08-1993	
EP 0607869	B	27-07-1994	DE 4300809 A1 21-07-1994
		CA 2112933 A1 15-07-1994	
		DE 59400001 D1 11-05-1995	
		EP 0607869 A1 27-07-1994	
		ES 2070655 T3 01-06-1995	
		FI 940139 A 15-07-1994	
		JP 7304874 A 21-11-1995	
		US 5386007 A 31-01-1995	
EP 0439777	B	07-08-1991	DE 4002922 A1 08-08-1991
		AT 111126 T 15-09-1994	
		CA 2035396 A1 02-08-1991	
		DE 59007063 D1 13-10-1994	
		EP 0439777 A2 07-08-1991	
		ES 2058745 T3 01-11-1994	
		FI 910441 A ,B, 02-08-1991	
		JP 2114302 C 06-12-1996	
		JP 5320346 A 03-12-1993	
		JP 7037530 B 26-04-1995	
		MX 174357 B 10-05-1994	
		NO 910363 A ,B, 02-08-1991	
		US 5231157 A 27-07-1993	
EP 0439778	A	07-08-1991	DE 4002879 A1 08-08-1991
		CA 2035401 A1 02-08-1991	
		EP 0439778 A2 07-08-1991	
		FI 910440 A 02-08-1991	
		JP 4348127 A 03-12-1992	
		JP 7081008 B 30-08-1995	
		MX 174623 B 30-05-1994	
		NO 910362 A 02-08-1991	
		US 5166295 A 24-11-1992	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.